

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

## (12)公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開2001-276555(P2001-276555A)

(43)【公開日】平成13年10月9日(2001. 10. 9)

(51)【国際特許分類第7版】

B01D 53/22  
63/06  
71/02 500  
C01B 13/02  
H01M 8/04  
8/06  
8/08  
8/10

【F I】

B01D 53/22  
63/06  
71/02 500  
C01B 13/02 Z  
H01M 8/04 J  
8/06 K  
8/08  
8/10

【審査請求】未請求【請求項の数】6【出願形態】OL【全頁数】10

(21)【出願番号】特願2000-94149(P2000-94149)

(22)【出願日】平成12年3月30日(2000. 3. 30)

(71)【出願人】

【識別番号】000006633

【氏名又は名称】京セラ株式会社

【住所又は居所】京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)【発明者】

【氏名】織田 武廣

【住所又は居所】鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72)【発明者】

【氏名】佐郷 文昭

【住所又は居所】鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

【テーマコード(参考)】

4D006

4G042

5H026

5H027

【Fターム(参考)】

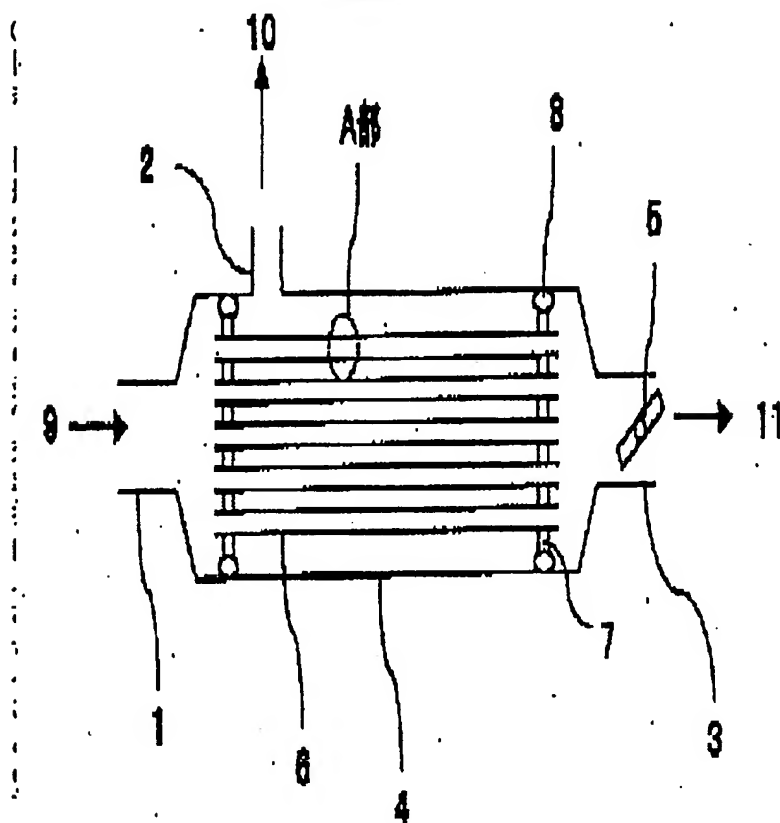
4D006 GA41 HA22 JA03B JA03C MC01X MC03X NA05 NA63 NA64 PB62 PB63 PC80

4G042 BA30 BB02 BC06

5H026 AA02 AA04 AA06 HH00

5H027 AA02 AA04 AA06 BC06 BC11 MM04

(54)【発明の名称】酸素分離膜モジュールおよびこれを用いた燃料電池



熱性良好な酸素分離膜モジュールを提供する。

【解決手段】導入口と排出口との間に、酸素ガス分子が窒素ガス分子より優先的に透過する無機材質の分離膜を有する酸素分離膜モジュールであって、上記導入口から空気を導入した場合に24～70体積%の酸素濃度に濃縮された酸素富化空気として排出するようにした。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】導入口と排出口との間に、酸素ガス分子が窒素ガス分子より優先的に透過する無機材質の分離膜を有する酸素分離膜モジュールであって、上記導入口から空気を導入した場合に24～70体積%の酸素濃度に濃縮された酸素富化空気として排出することを特徴とする酸素分離膜モジュール。

【請求項2】上記無機材質の分離膜がSi-Zr-O成分から成り、平均径0.3～1.0nmの細孔を有することを特徴とする請求項1記載の酸素分離膜モジュール。

【請求項3】上記分離膜上に、厚み21μm以下のフッ素成分を含む膜を有することを特徴とする請求項2記載の酸素分離膜モジュール。

【請求項4】固体電解質を介して酸素極と水素極を備えてなる固体高分子型またはリン酸塩型燃料電池において、請求項1～3記載の酸素分離膜モジュールの酸素富化空気の排出口を上記酸素極側に接続したことを特徴とする燃料電池。

【請求項5】上記酸素分離膜モジュールの導入口側および/または酸素富化空気の排出口側に空気送風機又は空気排出機を配置したことを特徴とする請求項4記載の燃料電池。

【請求項6】定置式発電源又は自動車用動力源として用いる請求項4又は5記載の燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガスと酸素ガスを燃料として発電する燃料電池および、燃料電池の発電効率を向上させることのできる酸素分離膜モジュールに関する。

【0002】

【従来の技術】現在開発中の主要な燃料電池は、リン酸塩型(PAFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)、固体電解質型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)、直接メタノール改質型(DMFC)があり、この中で実用装置として販売されている燃料電池はリン酸塩型燃料電池が中心であり、また、固体高分子型燃料電池は定置式発電用、自動車用動力源、携帯用電源として近年開発が積極的に進められている。この2種類の燃料電池は共に、水素ガスと酸素ガスの電気化学的な反応を利用して発電するものである。

【0003】水素ガスを燃料とする燃料電池の発電の仕組みは次のようになる。

【0004】水素ガスが、水素極(アノード側)において、触媒の反応により水素イオンと電子に分かれ、水素イオンが電解質中を通過し、酸素極(カソード側)で酸素と外部の迂回路を通過してきた電子と結合して水となる。このとき外部の迂回路を通過してきた電子の流れが電流となり、発電するものである。

【0005】燃料となる水素は水素源を多く含む物質、例えばアンモニアや化石燃料(天然ガス、石油蒸留物、液体プロパン、石炭ガスなど)、エタノール、メタノール、バイオマスなどを改質して水素を得る改質型と、高圧水素や、液体水素、水素級蔵合金などに水素を貯蔵して水素燃料として用いる、純水素供給型がある。

【0006】酸素極に送られる酸素は、一般的に空気を利用し、圧縮機(コンプレッサー)や送風機(ブロー)で導入する。このとき酸素分圧が高いほど燃料電池の電解質膜当たりの発電効率が向上するので、コンプレッサーで空気を最高1MPa程度に加圧して利用する。発電出力の小さい小型燃料電池は、コンプレッサーに多大なエネルギーを必要とするため、ブローで送風する程度で酸素を利用している。

【0007】燃料電池で発生するセル電流密度は、電子を放出する水素の量で決定されるが、セル電圧は、酸素分圧の上昇により向上することが知られている。酸素分圧は、空気中の酸素濃度(21体積%)に依存し、たとえコンプレッサーで500KPaに加圧したとしても酸素分圧はその21%の圧力に相当する。また、発電出力の小さい燃料電池では前述したように、コンプレッサーに多大なエネルギーを必要とするため、ブローで送風する程度であり、酸素分圧を向上させることは極めて困難である。

【0008】そのため酸素分圧を向上させる手法として、空気中の酸素を膜分離法により高濃度化させる方法がいくつか提案されているが、現在の酸素富化膜は酸素と窒素の溶解速度の差を利用して分離するポリイミド製の分離膜が中心であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリイミド製の分離膜は、その材質がポリイミドなどの高分子素材であるが故、耐熱性が低いという大きな問題があり、燃料電池の実使用温度では耐えることができないという問題があった。また、燃料電池においても発電効率をさらに向上させなければならないのに対し、従来の分離膜では酸素濃度を向上できないという問題があった。

【0010】例えば、特開平1-213965号には、高分子膜からなる炭酸ガス富化膜を用いて、高純度の水素ガスと酸素富化空気を得ることにより燃料電池の発電効率を向上させる燃料供給方法が記されている。しかし、この富化膜の耐熱温度が60℃であり、50℃以下の雰囲気中使用することが望ましいとの記載があるが、実際の燃料電池の酸素極側では、コンプレッサーにより発生する熱や強制的な加圧のため、空気が150℃程度まで昇温することがあり、酸素富化膜導入前の大気を冷却する必要がある。また、気温が高い夏場であれば、空気導入温度はさらに上昇し、仮にブローで送風する程度であっても、長時間使用すれば富化膜の性能劣化は著しく、燃料電池の長期的な使用に際し、発電効率の向上は望めない。

【0011】また、特開平8-96824号には、改質ガスを高分子膜からなる分離膜を用いた気体分離器により水素を分離し、空気を気体分離器により酸素のみに分離し、燃料電池のガスとして使用することが記されている。しかし、空気から酸素のみを分離するためには、酸素と窒素の液化温度の差により分離する深冷分離法が一般的であるが、液化させるためには多大なエネルギーを必要とし、燃料電池の発電効率が大幅に低下してしまう。

【0012】また、分離すべき気体の分子量の差を利用して分離する高分子膜からなる多孔膜を有するものがよいとの記載があるが、このような膜で酸素のみを分離させることは事実上不可能に近くこれを達成するには莫大なエネルギーを必要とする。その理由は、多孔膜において分子量の差を利用する分離法は、クヌッセン拡散の原理に基づくことを意味するが、クヌッセン拡散においては、分子量の小さいガスが分子量の大きいガスより透過しやすく、その透過速度の比は、ガスの分子量の比の平方根に反比例することが知られている。すなわち酸素と窒素のクヌッセン拡散による分離では、 $(\text{酸素の透過量})/(\text{窒素の透過量}) = ((\text{酸素の分子量})/(\text{窒素の分子量}))^{-0.5}$ 。

5 = (32/28) - 0.5 = 0.94であり、膜自身は窒素分子を酸素分子より僅かに優先的に透過することを意味する(本発明とは逆の性質を有する)。すなわち、膜を透過しなかった未透過ガス中の酸素濃度が若干向上することを意味し、その濃度変化は酸素濃度21体積%の空気が酸素濃度22体積%程度にしか濃縮できず、記載されているように酸素のみのガスを得ることは不可能である。また、いったん濃縮されたガスを膨大な回数繰り返し分離することにより酸素濃度を上げることが可能であるが、分離のために莫大なエネルギーを必要とし、根本的に高効率発電を目的とする燃料電池に利用することは非現実的である。

【0013】以上のように、燃料電池の酸素極側の酸素分圧を向上させるための手法として考えられる酸素富化膜において、エネルギー効率、耐熱性の面から燃料電池の高効率発電を実現させるための実用的な酸素富化膜、酸素分離手段はなかった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題に鑑み、開発を進めた結果、耐熱性を有し、さらに燃料電池の発電効率を上げることが可能な酸素分離膜モジュールを発明するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、導入口と排出口との間に、酸素ガス分子が窒素ガス分子より優先的に透過する無機材質の分離膜を有する酸素分離膜モジュールであって、上記導入口から空気を導入した場合に24~70体積%の酸素濃度に濃縮された酸素富化空気として排出することを特徴とする酸素分離膜モジュールである。

【0016】そして、分離膜の成分としてはSi-Zr-O成分からなるものが好ましく、該分離膜上には、21m以下のフッ素成分を含む膜を有する酸素分離膜モジュールであることが好ましい。

【0017】また、固体電解質を介して酸素極と水素極を備えてなる固体高分子膜またはリン酸塩型燃料電池において、請求項1~3記載の酸素分離膜モジュールの排出口を上記酸素極側に接続したものとすることが好ましい。

【0018】また、上記酸素分離膜モジュールの導入口側および/または酸素富化空気の排出口側に空気送風機または空気排出機を配置した燃料電池膜モジュールの導入口側および/または酸素富化空気の排出口側に空気送風機又は空気排出機を配置した固体高分子型又はリン酸塩型燃料電池とすることが好ましい。また、これらの燃料電池を定置式発電源又は自動車用動力源として用いる燃料電池である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図を用いて詳細に説明する。

【0020】本発明は、酸素ガス分子が窒素ガス分子より優先的に透過する無機材質の分離膜を有する酸素分離膜モジュールであって、導入口から空気を導入した場合に24~70体積%の酸素濃度に濃縮された酸素富化空気として排出する排出口を有することを特徴とする酸素分離膜モジュールである。

【0021】図1~3は本発明の酸素分離膜モジュールの一例を示す略図である。

【0022】酸素分離膜モジュールの導入口1から導入された空気9が筒状の支持体6中を通過する。その際支持体6上に塗布された中間層12と分離膜13を空気9中の酸素が窒素より優先的に透過し、酸素濃度24~70体積%の酸素富化空気(透過ガス10)となって、透過ガス排出口2より排出される。未透過ガス排出口3からは酸素濃度が低くなった窒素富化空気(未透過ガス11)が排出されるが、このとき、酸素が分離膜13を多量透過するように圧力弁5を絞ることによって、支持体6内の圧力と透過側の圧力に差圧を設けることができ、酸素の透過効率が向上する。また、大流量の空気が導入され、酸素の回収率を向上させる場合は、この酸素分離膜モジュールを多数個配列させ分離膜13の膜面積を大きくすると良い。

【0023】酸素分離膜モジュールの構成を、詳細に説明する。

【0024】支持体6は多孔質アルミナより構成され、例えば外径が3mm、内径が2mm、長さが300mmのチューブ形状であり、約300本が保持板7と珪酸ガラスで固定、封止してある。支持体6はお互いに0.5mmの隙間を有して配する。保持板7は開気孔率1体積%以下のアルミナ焼結体から成る。支持体6と保持板7は、耐熱性リング8を介して、ステンレス製のハウジング4に挿入され、酸素分離膜モジュールを成す。支持体6の表面には多孔質のα-アルミナから成る中間層12が存在し、さらに中間層12の上には、Si-Zr-O成分から成る分離膜13が存在する。

【0025】ここで、分離膜13をなす無機材質がSi-Zr-O成分から成ることが重要である。

【0026】分離膜13内の構造においては、Si-Oで表されるシロキサン結合間にZrが介在するためにシロキサン結合の安定性を高めることができ、高温下および水分の存在下においても結合状態が変化することなく、耐熱性を高めることができ、その結果、Si-Zr-O成分の無機材質は耐熱性が350℃以上であり、燃料電池システム中での使用に対しても十分な耐熱性を有する。前記

SiとZrとの原子比(Zr/Si)は0.01~1、特に0.1~0.5の範囲内からなることが耐熱性、耐水性の点で望ましい。

【0027】本発明の分離膜の製造方法は、例えばシリコンのアルコキシドとジルコニウムのアルコキシドをアルコール溶媒中で混合して複合アルコキシドを調整する工程と、該複合アルコキシドを加水分解して前駆体ゾルを作製する工程と、該前駆体ゾルを多孔質支持体の少なくとも一方の表面に塗布して乾燥した後、350~700℃の温度で焼成する工程とを具備することにより製造される。さらに前記シリコンのアルコキシドがテトラアルコキシシランと有機官能基を有するトリアルコキシシランの混合物であり、前記シリコンのアルコキシド全量中における前記トリアルコキシシランの含有量が10~50モル%であることが望ましい。

【0028】上記の製造方法によれば、前記シリコンのアルコキシドとして前記テトラアルコキシシランと前記有機官能基を有するトリアルコキシシランとからなることにより前記トリアルコキシシランの有機官能基がゾル形成時に立体的な障害となる、すなわち加水分解によるシロキサン結合形成時に該有機官能基の周囲を取り囲むように環状のシロキサン結合が形成される。このために、ゾル中に前記有機官能基によって所望の大きさを有するシロキサン結合の環状体、すなわち細孔骨格を形成できる。

【0029】また、これを所定の温度で熱処理する事により、前記有機官能基が分解、除去され、細孔が形成されるが、熱処理後にも膜中に前記有機官能基が残存することによりシロキサン結合の過度の成長を阻害することができることから、ガス分子オーダーの細孔径を有する微細な細孔を残存させることができる。したがって、細孔径の制御は、前記有機官能基の種類、添加量、熱処理温度によって制御することが可能となる。

【0030】このようにして生じた細孔径のサイズによって分子サイズの異なる酸素と窒素が分離されることとなる。すなわち、酸素と窒素の分子径はそれぞれ0.346nm、0.364nmであり、分離膜13の平均細孔径が0.3~1.0nmであれば分子径の小さな酸素が分子径の大きな窒素より透過しやすくなり、大気中の酸素濃度21体積%よりも酸素富化された酸素濃度24体積%以上の酸素富化空気が得られることになる。平均細孔径が1.0nmを越えると、酸素、窒素ともにガスの透過量は向上するが、ガスの篩い分けが不十分となり、酸素濃度24体積%以下となって、燃料電池の発電効率の向上が不十分である。また、平均細孔径が0.3nm未満では、酸素分子の透過率が著しく低下するので好ましくない。さらには、平均細孔径が0.6nm以下であれば酸素濃度が30体積%以上に、さらに望ましくは平均細孔径が0.35nm以下であれば酸素濃度が50体積%以上とすることができる。

【0031】また、分離膜13厚みとしては、0.1~10.0μmとすることが好ましい。0.1μm未満では酸素濃度向上が不十分となり、10.0μmを越えると、酸素ガスの透過率が低下するので好ましくない。

【0032】また、湿度の高い大気中に長時間放置したり、湿度の高い空気から酸素富化空気を得る場合、湿分が分離膜13に吸着し、細孔を塞ぐことがあるので、フッ素成分含有のゾルに浸漬し80℃~350℃で焼成する事によって、Si-Zr-O成分の分離膜13上に2μm以下のF-Si-O成分の撥水性を有する膜を成膜する事により、湿分の吸着を抑えることができる。膜厚が2μmを越えるとガスの透過量が低下する。望ましくは1μm以下、さらに望ましくは0.5μm以下である。

【0033】これらの分離膜13は無機材質の多孔質支持体6上に成膜される。無機材質の支持体6の材料としては、例えば多孔質アルミナなどが良い。支持体6は、ガスの透過に対する抵抗が小さい方が良いので、気孔率が容積比で20%以上、望ましくは30%以上必要である。また、平均気孔径は、無機膜を均一に塗布してピンホールの発生を抑えるために、2μm以下、さらに好ましくは1μm以下であることが望ましい。2μm以下の平均細孔径にするためにはセラミックの平均粒子径を5μm以下、さらには3μm以下にすることが望ましい。また、圧力損失を小さくする目的で、平均細孔径を大きくしてガスの流れをスムーズにしても良い。この場合、平均細孔径を0.1μm以上、さらには0.5μm以上とすることが望ましい。この場合、無機質の多孔質支持体6の骨格を形成する基材部と、細孔径を調節する中間層12に分けて形成することも可能である。この場合、無機膜のピンホールの発生を抑えるために、支持体6と分離膜13の間に平均細孔径が1~100nm程度 of 中間層12とすることが好ましい。

【0034】以上のような支持体6を、チューブ状、ハニカム状、モノリス状、板状に成形したものを1個または複数個束ねたり重ねたりすることで表面積を向上させることができる。

【0035】チューブ状のもので有れば、外径0.5mm以上、内径は(内径)/(外径)が0.9以下のものが作製できるが、表面積を向上させるためには外径3mm以下、(内径)/(外径)が0.5以上のものを複数本束ねることが望ましい。この場合、チューブ間の隙間は出来るだけ狭い方が装



置容積当たりの表面積が向上するので望ましく、例えば、2mm以下、さらには0.5mm以下、さらには0.1mm以下であることが望ましい。次に束ねられたチューブ状の支持体6は保持板7に挿入され保持されるとともに、導入ガスと、透過ガス10と未透過ガス11が混合しないように封止される。保持板7は、支持体6との熱膨張差が小さくなるような材質であることが望ましい。

【0036】また、導入ガスと透過ガス10と未透過ガス11が混合しないようにするために保持板7は緻密な方がよいが、多孔質体であっても表面をガラスで被覆するなどして導入ガスと透過ガスが混合しないようにすればよい。また、保持板7と支持体6の隙間はガラスペーストを塗布した後ガラスの軟化温度以上で焼成されて封止される。封止するための材質は、保持板とチューブとの熱膨張差が小さいガラスなどが望ましいが、目的を達成するのであれば、耐熱樹脂、金属封止材等であっても構わない。

【0037】支持体6がハニカム状、モノリス状の場合は、平均気孔径1μm以上、気孔率30%以上の多孔質体として、貫通口内を流れるガス中から透過したガスが気孔内を通じて側面に排出される。また、幾つかの貫通口的一端を目封じして、透過ガスを回収しても良い。これらのものを複数個束ねる場合は、チューブ状と同様に、透過ガスと混合ガスと未透過ガスが混合しないように封止することが重要である。

【0038】支持体6の形状は、上記のようなチューブ状、ハニカム状、モノリス状に限定されるものではなく、平板状、波板状のものを貫通口を有するように複数個積層して透過ガスを回収するなどでも構わない。

【0039】以上のように構成された、分離膜13を有する支持体6を、金属製のハウジング4内に挿入し、単一で、または複数個連結させて、酸素分離膜モジュールとする。

【0040】以上のようにして作製された酸素分離膜モジュールは、耐熱性が350℃以上の無機材質の分離膜13から構成されており、仮に長時間燃料電池システム中で使用しても十分な耐熱性を有し、酸素ガスが窒素ガスの透過速度より優先的に透過するので空気中の酸素を高濃度化させた酸素富化空気を製造することができる。

【0041】この酸素分離膜モジュールを用いれば、酸素濃度を酸素濃度が24～70体積%とできることが重要である。前述したように、燃料電池で発生する電圧は酸素分圧の上昇により向上することが知られている。大気中の酸素濃度は21体積%であるので、酸素濃度が24体積%未満であれば燃料電池の発電効率の向上が不十分である。さらには酸素濃度は30体積%以上であることが望ましく、さらには50体積%以上であることが酸素分圧の向上に伴う燃料電池の発電効率の点から望ましい。

【0042】また70体積%を越える酸素分圧にする事は本発明の酸素分離膜モジュールでは性能上困難である。本発明の酸素分離膜モジュールで酸素富化された酸素富化空気を再度酸素分離膜モジュールで酸素富化する事を繰り返すことで70体積%以上にすることは可能であるが、繰り返し酸素分離膜モジュールに導入するためにブロワーやコンプレッサーが新たに必要となるため総合エネルギー効率的には不利となる。

【0043】したがって、総合エネルギー効率が向上するためには、酸素濃度を24～70体積%に酸素富化することが重要である。

【0044】次に、酸素分離膜モジュールの酸素富化空気の排出口側を酸素極に接続した固体高分子型又はリン酸塩型燃料電池について説明する。

【0045】図4は固体高分子型燃料電池53に酸素分離膜モジュール52を組み込んだシステム図である。空気9がコンプレッサー51によって圧縮され酸素分離膜モジュール52に導入され、酸素富化空気10が排出される。

【0046】固体高分子型燃料電池53はプロトン導電性を有する高分子膜の両側を酸素極53aと水素極53bで挟む一般的な構造である。

【0047】酸素富化空気10は固体高分子型燃料電池53の酸素極側53aに導入され、水素極側53bに導入された水素含有ガス21中のプロトンとの電気化学反応によって発電する。酸素極53aから排出された残ガス23中には電気化学反応によって生成した生成水が多量含まれているため、水分除去器54によって水分を除去し、エキスパンダー55に送られ、熱エネルギーおよび圧力エネルギーを回収するシステムである。

【0048】酸素分離膜モジュール52にて酸素と窒素を効率的に分離させるためには、供給側と透過側に差圧を設ける方がよい。燃料電池の場合、酸素極側に空気を送風するためのブロワーやコンプレッサー51が付随しており、そこで発生する圧力を利用して加圧された空気を酸素分離膜モジュール52に送ることが、分離効率を上昇させることになる。ブロワーの場合、通常大気圧に対して50KPa程度の差圧を設けることが可能であり、コンプレッサーの場合は大気圧に対して最

高1MPa程度の差圧を設けることが可能である。車載用燃料電池のコンプレッサーの場合は、燃料電池のオフガスや改質器の燃焼排ガスのエネルギーを有効に利用したターボチャージャー方式であるため、通常大気圧に対して100～200KPaの差圧を設けることができる。したがって、燃料電池53の発電効率を向上させるために、空気送風機(ブロー)や空気圧縮機(コンプレッサー)の後段に酸素分離膜モジュール52を配置し、加圧された空気を導入することによって酸素分離効率の向上による燃料電池発電効率の向上が大きくなる。

【0049】空気をさらに10MPa程度までコンプレッサーで強制的に加圧した方が総合エネルギー効率が上昇する場合は、さらなる強制加圧を行っても良い。

【0050】図5は酸素分離膜モジュール52の後段にコンプレッサー51を配置したシステム図である。酸素分離膜モジュール52の透過ガス10側が吸引されるため、支持体6内との差圧が発生し酸素富化空気10が製造され、さらにコンプレッサー51により加圧され、固体高分子型燃料電池53の酸素極側53aに導入される。水素極側53bには水素含有ガス21が導入され、プロトンと酸素の電気化学反応によって発電する。酸素極53aから排出された残ガス23中には電気化学反応によって生成した生成水が多量含まれているため、水分除去器54によって水分を除去し、エキスパンダー55に送られ、熱エネルギーおよび圧力エネルギーを回収するシステムである。

【0051】図6は酸素分離膜モジュール52の後段にブロー56を配置したシステム図である。酸素分離膜モジュール52の透過ガス10側が吸引されるため、支持体6内との差圧が発生し酸素富化空気10が製造され、さらにブロー56により加圧され、固体高分子型燃料電池53の酸素極側53aに導入される。水素極側53bには水素含有ガス21が導入され、プロトンと酸素の電気化学反応によって発電する。酸素極53aから排出された残ガス23中には電気化学反応によって生成した生成水が多量含まれているため、水分除去器54によって水分を除去し、コンプレッサー51を使用する場合はエキスパンダー55に送られ、熱エネルギーおよび圧力エネルギーを回収するシステムである。

【0052】燃料電池のセル電圧は酸素分圧に依存することはすでに述べたが、酸素分離膜モジュールで酸素富化した空気を加圧することは、さらなる酸素分圧の向上につながり、燃料電池の発電効率の向上につながり望ましいことである。また、酸素分離膜モジュールにとっても透過側にブローやコンプレッサーが配置されることになり、透過側が大気圧より負圧になるため、供給側との間に差圧が生じ、酸素分離効率も向上する。

【0053】酸素分離膜モジュールの導入側と酸素富化空気の排出側の両方に空気送風機又は空気圧縮機を配置することはさらに大変望ましい。

【0054】図7は酸素分離膜モジュール52の前段と後段にコンプレッサー51a、51bを配置したシステム図である。空気9は低圧コンプレッサー51aにより酸素分離膜モジュール52へ導入され、酸素富化空気10が高圧コンプレッサー51bによって加圧されて固体高分子型燃料電池53の酸素極側53aに導入される。水素極側53bには水素含有ガス21が導入され、プロトンと酸素の電気化学反応によって発電する。酸素極53aから排出された残ガス23中には電気化学反応によって生成した生成水が多量含まれているため、水分除去器54によって水分を除去し、エキスパンダー55bに送られ、熱エネルギーおよび圧力エネルギーを回収し、さらにエキスパンダー55aによって残りの熱エネルギーおよび圧力エネルギーを有効に回収するシステムである。

【0055】図8は酸素分離膜モジュール52の前段と後段にコンプレッサー51a、51bを配置した場合のリン酸塩型燃料電池62の発電システム図である。空気9は低圧コンプレッサー51aにより酸素分離膜モジュール52へ導入され、酸素富化空気10が高圧コンプレッサー51bによって加圧されてリン酸塩型燃料電池62の酸素極側62aに導入される。水素極側62bには水素含有ガス21が導入され、プロトンと酸素の電気化学反応によって発電する。酸素極62aから排出された残ガス23中には電気化学反応によって生成した生成水が多量含まれているため、水分除去器54によって水分を除去し、エキスパンダー55bに送られ、熱エネルギーおよび圧力エネルギーを回収し、さらにエキスパンダー55aによって残りの熱エネルギーおよび圧力エネルギーを有効に回収するシステムである。

【0056】これは、第1の空気送風機または空気圧縮機により酸素分離膜モジュールの供給側を加圧し、さらには第2の送風機または圧縮機によって透過側が負圧になることにより酸素分離率が大幅に向上し、さらに酸素富化された空気を第2の送風機または圧縮機によって加圧した後、燃料電池に供給することにより、燃料電池の大幅な発電効率向上が可能となるからである。

【0057】以上のように本発明の酸素分離膜モジュール52を、固体高分子型燃料電池への酸素供給に利用することは有効である。固体高分子型燃料電池は、作動温度が100℃以下であるが、ブローやコンプレッサーで加圧された空気は100℃を超えることがあるため、酸素分離膜モ

ジュールを透過することにより、透過した酸素富化空気の温度は低下し、熱交換機能の一部を併せ持つことになるので、酸素分離膜モジュールを固体高分子型燃料電池に利用することは有効である。

【0058】また、酸素分離膜モジュール52をリン酸塩の型燃料電池62への酸素供給に利用することは、固体高分子型燃料電池に利用することとは別の意味で大変有効である。リン酸塩型燃料電池は、作動温度が200℃程度であり、そこで発生する熱を酸素分離膜モジュール52に供給すれば、酸素分離膜モジュール52の酸素分離効率が大幅に上昇する。本発明の酸素分離膜モジュールは、分離温度の上昇に伴い酸素の透過量が向上する性質を有しているため、酸素分離膜モジュール自身が小型化できる。また、燃料電池のオフガスや改質器の燃焼排ガスは高温であるため、ターボコンプレッサーの圧縮比も上昇し、差圧が大きくなるため酸素分離膜モジュールの酸素分離効率がさらに向上し、酸素分圧が大きくなり、燃料電池の発電効率も上昇する。

【0059】以上のように、本発明の酸素分離膜モジュールを利用した燃料電池は、1KW級の家庭用電源から数100KW級のオンサイト型発電、さらには大型のコンプレッサーを有する数MW級の発電機などの定置式の発電源として利用することができる。また、固体高分子型燃料電池が適用される自動車用の動力源として利用することが有効である。

【0060】さらに、本発明の酸素分離膜モジュールは、燃料電池以外にも、従来の燃焼型動力源に酸素富化空気を導入する酸素富化空気の製造分野や、医療用の酸素富化空気を製造する分野など、酸素濃度の向上が有効な分野への適用も可能である。

【0061】また、本発明の酸素分離膜モジュールを構成する分離膜の材質には、炭素を主成分とする膜を用いても酸素富化空気が得られることがあり、酸素濃度の向上を目的として使用しても良い。

【0062】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示す。

【0063】実施例 1 図4のシステムにおいて、酸素分離膜モジュール52を組み込まないときと、種々の平均細孔径の分離膜を有する酸素分離膜モジュールを組み込んだときの燃料電池特性を表1に示す。固体高分子型燃料電池は、扁平型10セルスタックとし、コンプレッサーによる排出ガス圧力200KPa、セル温度70℃、電流密度250mA/cm<sup>2</sup>のときの平均セル電圧を測定した。また、酸素分離膜モジュールより排出される酸素富化空気10はガスクロマトグラフィーにより酸素濃度を測定した。

【0064】

【表1】

	システム	酸素分離膜 モジュールの 有無	平均細孔径 (nm)	酸素濃度 (体積%)	セル電圧 (V)
比較例	1	無	—	21	0.48
	2	有	1.5	22	0.51
実施例	3	有	1.0	24	0.72
	4	有	0.6	32	0.80
	5	有	0.3	53	0.97
	6	有	0.2	70	1.05

【0065】表1から分かるように、酸素分離膜モジュールを組み込まないシステム1および平均細孔径が1.0nmを越える分離膜を有し、酸素濃度が24体積%未満となる酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム2は、平均セル電圧が0.48～0.51Vと低く、これに対し、平均細孔径が1.0nm以下の分離膜を有し、24体積%以上の本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム3、4、5、6は平均セル電圧が0.72V以上と格段に高いことが分かる。以上のことより、本発明の酸素分離膜モジュールが燃料電池の発電効率の向上に寄与することがわかる。

【0066】実施例 2 図5のシステムにおいて、酸素分離膜モジュール52を組み込まないときと、平均細孔径1.0nmの分離膜を有する酸素分離膜モジュールを組み込んだときの燃料電池特性を表2に示す。固体高分子型燃料電池は、扁平型10セルスタックとし、コンプレッサーによる排出ガス圧力200KPa、セル温度70℃、電流密度250mA/cm<sup>2</sup>のときの平均セル電圧を測定した。また、酸素分離膜モジュールより排出される酸素富化空気10はガスクロマトグラフィーにより酸素



濃度を測定した。

【0067】

【表2】

	システム	酸素分離膜 モジュールの 有無	酸素濃度 (体積%)	セル電圧 (V)
比較例	7	無	21	0.50
実施例	8	有	27	0.75

【0068】表2から分かるように、酸素分離膜モジュールを組み込まない比較例のシステム7は、平均セル電圧が低く、これに対し、本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム8は平均セル電圧が高いことが分かる。以上のことより、本発明の酸素分離膜モジュールが燃料電池の発電効率の向上に寄与することがわかる。

【0069】実施例 3 図6のシステムにおいて、酸素分離膜モジュール52を組み込まないときと、平均細孔径1.0nmの分離膜を有する酸素分離膜モジュールを組み込んだときの燃料電池特性を表3に示す。固体高分子型燃料電池は、扁平型10セルスタックとし、ブローによる排出ガス圧力50KPa、セル温度70℃、電流密度250mA/cm<sup>2</sup>のときの平均セル電圧を測定した。また、酸素分離膜モジュールより排出される酸素富化空気10は、ガスクロマトグラフィーにより酸素濃度を測定した。

【0070】

【表3】

	システム	酸素分離膜 モジュールの 有無	酸素濃度 (体積%)	セル電圧 (V)
比較例	9	無	21	0.38
実施例	10	有	25	0.65

【0071】表3から分かるように、酸素分離膜モジュールを組み込まない比較例のシステム9は、平均セル電圧が低く、これに対し、本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム10は平均セル電圧が高いことが分かる。以上のことより、本発明の酸素分離膜モジュールが燃料電池の発電効率の向上に寄与することがわかる。

【0072】実施例 4 図7のシステムにおいて、酸素分離膜モジュール52を組み込まないときと、平均細孔径0.6nmの分離膜を有する酸素分離膜モジュールを組み込んだときの燃料電池特性を表4に示す。固体高分子型燃料電池は、扁平型10セルスタックとし、コンプレッサーによる排出ガス圧力はともに100KPa、セル温度70℃、電流密度250mA/cm<sup>2</sup>のときの平均セル電圧を測定した。また、酸素分離膜モジュールより排出される酸素富化空気10はガスクロマトグラフィーにより酸素濃度を測定した

【0073】

【表4】

	システム	酸素分離膜 モジュールの 有無	酸素濃度 (体積%)	セル電圧 (V)
比較例	11	無	21	0.56
実施例	12	有	33	0.91

【0074】表4から分かるように、酸素分離膜モジュールを組み込まない比較例のシステム11は、

平均セル電圧が低く、これに対し、本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム12は平均セル電圧が高いことが分かる。以上のことより、本発明の酸素分離膜モジュールが燃料電池の発電効率の向上に寄与することがわかる。

【0075】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、導入口と排出口との間に酸素ガス分子が窒素ガス分子より優先的に透過する無機材質の分離膜を有する酸素分離膜モジュールであって、上記導入口から空気を導入した場合に24～70体積%の酸素濃度に濃縮された酸素富化空気として排出するようにし、固体電解質を介して酸素極と水素極を備えてなる固体高分子膜またはリン酸塩型燃料電池において、前記酸素分離膜モジュールの酸素富化空気排出口を上記酸素極側に接続することによって、耐熱性に優れた酸素分離膜モジュール及び発電効率の高い燃料電池が得られ、定置式発電源または自動車用動力源として使用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸素分離膜モジュールの一実施形態を示した構成図である。

【図2】図1のA部の拡大図を示す断面図である。

【図3】図2のB部の拡大図を示す断面図である。

【図4】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

【図5】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

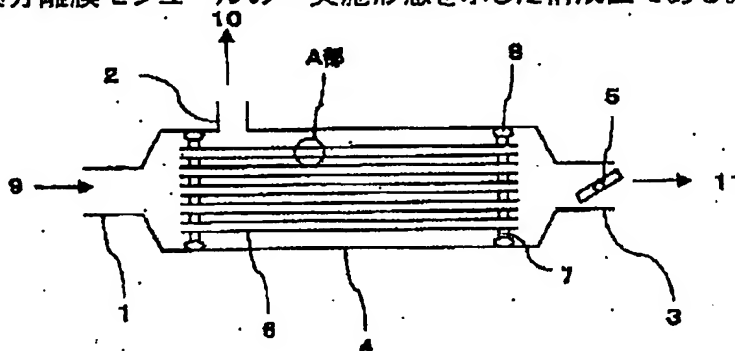
【図6】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

【図7】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

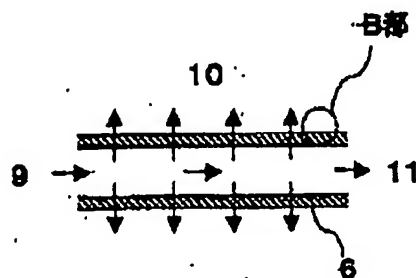
【図8】リン酸塩型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

【符号の説明】1;導入口2;透過ガス排出口3;未透過ガス排出口4;ハウジング5;圧力弁6;支持体7;保持板8;Oリング9;空気10;透過ガス(酸素富化空気)11;未透過ガス12;中間層13;分離膜21;水素含有ガス22;水素極側オフガス23;酸素極側残ガス24;除湿残ガス51;コンプレッサー51a;第一コンプレッサー51b;第二コンプレッサー52;酸素分離膜モジュール53;固体高分子型燃料電池53a;酸素極53b;水素極54;水分除去器55;エキスパンダー55a;第二エキスパンダー55b;第一エキスパンダー56;ブロワー62;リン酸塩型燃料電池62a;酸素極62b;水素極

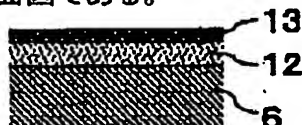
【図1】本発明の酸素分離膜モジュールの一実施形態を示した構成図である。



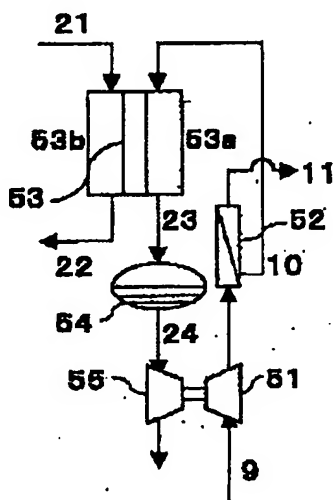
【図2】図1のA部の拡大図を示す断面図である。



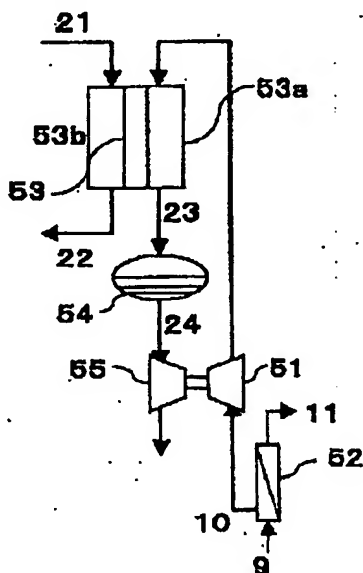
【図3】図2のB部の拡大図を示す断面図である。



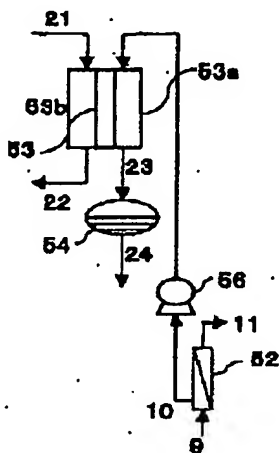
【図4】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。



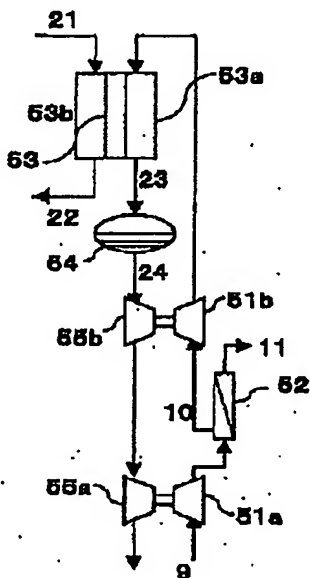
【図5】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。



【図6】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。



【図7】固体高分子型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。



【図8】リン酸塩型燃料電池に本発明の酸素分離膜モジュールを組み込んだシステム図の一実施例である。

